BEITRÄGE ZUR KENNTNIS

DES

BENZYLCYMOLS UND DER BENZOYL-TEREPHTALSÄURE.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

BEI

HOCHLÖBL. PHILOSOPHISCHER FAKULTÄT

ZU MARBURG

EINGEREICHT

VON

KARL WEBER

AUS MELSUNGEN.

MARBURG.

UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI (R. FRIEDRICH).

1878.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554412_0179

Vorliegende Arbeit wurde mit dem Wintersemester $18^{76}/_{77}$ im chemischen Institut der Königl. Universität zu Marburg begonnen, und daselbst im Wintersemester $18^{77}/_{78}$ beendigt.

Es gereicht mir zu besonderer Freude, an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. Th. Zincke für die freundlichen Rathschläge, die er mir sowohl bei dieser Arbeit, als bei meinem früheren Studium ertheilte, öffentlich meinen innigsten Dank auszusprechen.

Eine interessante Reihe aromatischer Verbindungen sind diejenigen Kohlenwasserstoffe, welche sich aus dem Benzol und den Homologen desselben in der Weise ableiten, dass ein oder mehrere Wasserstoffatome durch das Radikal Benzyl $C_6 H_5 . CH_2$ vertreten sind. Dieselben wurden von Th. Zincke durch Einwirkung von Benzylchlorid auf Benzol und seine Homologen unter Beifügung von etwas Kupfer- oder Zinkstaub zuerst dargestellt. Die Veranlassung zu dieser Arbeit nahm der Genannte [1]) aus der Einwirkung von Kupferstaub auf Benzylchlorid, bei welcher er als Endprodukte Kupferchlorür, Salzsäure und einen Kohlenwasserstoff erhielt, für welchen sich als einfachste Formel der Ausdruck $C_7 H_6$ ergab, der aber wahrscheinlich eine polymere Verbindung ($n C_7 H_6$) war. Da die Reaktion sehr stürmisch verlief, so suchte Zincke dieselbe durch Hinzufügen verschiedener Lösungsmittel abzuschwächen, wobei er wahrnahm, dass Alkohol und Kohlenwasserstoffe der Fettreihe an der Einwirkung keinen Antheil nahmen, während dies bei den aromatischen Kohlenwasserstoffen stattfand, und zwar war die Einwirkung von Benzylchlorid und Kupferstaub auf die ersten Glieder der aromatischen Reihe, auf Benzol und Toluol eine sehr schwache, und die Reaktion trat erst in zugeschmolzenen Röhren bei erhöhter Temperatur ein; bei Anwendung von Zinkstaub dagegen liess sich dieselbe schon bei einer Temperatur unter 100° C wahrnehmen.

---

1) Ann. der Chem. und Pharm. 159. S. 367 und Ber. der deutsch. chem. Ges. 2. S. 737.

In der Folge hat Zincke selbst sich mehrfach mit der Darstellung derartiger Kohlenwasserstoffe beschäftigt, und namentlich die Oxydationsprodukte derselben eingehender studiert und weiter aufgeklärt; ausserdem hat er vielen seiner Schüler Veranlassung zur Inangriffnahme dahin einschlagender Arbeiten gegeben.

Von den hierher gehörigen Versuchen Zinckes[1]) sind zu erwähnen: die Darstellung des Benzyltoluols aus Benzylchlorid, Toluol und Zinkstaub, woran sich die Beschreibung[2]) einiger Derivate desselben anreiht, und die Versuche[3]), welche sich auf Benzyl-Isoxylol- und Paraxylol erstrecken.

Eine bedeutende Ausdehnung gewann die Zincke'sche Methode durch eine Arbeit Friedels[4]), die derselbe in Gemeinschaft mit seinem Freunde Crafts ausführte. Durch die bei der Einwirkung von Aluminiumfeile und namentlich von Aluminiumchlorid auf die Chloride der Kohlenwasserstoffe der Fettreihe auftretenden Reaktionen wurden die beiden genannten Forscher auf den Gedanken gebracht, anstatt des von Zincke bei seinen Versuchen angewandten Zinkstaubs Aluminiumchlorid zu gebrauchen, und ihre Erwartung wurde nicht getäuscht; denn die Reaktion gieng nicht allein viel glatter von Statten, sondern es liess sich noch eine Menge anderer Körper nach diesem Princip gewinnen, deren Darstellung sich nach der Zincke'schen Methode nicht realisieren liess. Es wird nicht unpassend sein, einige derselben hier anzuführen.

Benzol und Amylchlorid mit einer geringen Menge von Aluminiumchlorid lieferte Amylbenzol nach der Gleichung:

$$C_6H_6 + C_5H_{11}Cl = HCl + C_6H_5C_5H_{11}$$

und in gleicher Weise war dies der Fall, wenn statt der Chlor-

1) Ber. der deutsch. chem. Ges. 4. S. 298.

2) Ber. der deutsch. chem. Ges. 5. S. 683. und Ann. der Chem. und Pharm. 161. S. 93.

3) Ber. der deutsch. chem. Ges. 5. S. 799.

4) Revue scientifique de la France et de L'étranger. 1878. No. 35. S. 820.

die Brom- oder Jod-Verbindung beigefügt wurde. Auch liessen sich bei passender Wahl der Mischungsverhältnisse und hinlänglich gesteigerter Temperatur mehrere Wasserstoffatome des Benzols oder seiner Homologen durch Kohlenwasserstoffradicale der Fettreihe ersetzen, so dass sogar Pentamethylbenzol $C_6H(CH_3)_5$ und Hexamethylbenzol $C_6(CH_3)_6$ sich darstellen liess. Ebenso einfach gestaltete sich die Sache bei den Chloriden und Bromiden der aromatischen Kohlenwasserstoffe, aber nur bei den Substitutionsprodukten in den Seitenketten: Benzylchlorid, Benzol und Aluminiumchlorid gaben Benzylbenzol; dagegen nicht bei den Chloriden und Bromiden, welche durch Ersetzung der Wasserstoffatome des Kernes entstehen.

In analoger Weise bildeten auch die höheren Chloride der Kohlenwasserstoffe der Fettreihe mit mehreren Molekülen aromatischer Kohlenwasserstoffe bei Zusatz von Aluminiumchlorid Verbindungen, wie beispielsweise:

$$\underset{\text{Chloroform.}}{CHCl_3} + 3\,\underset{\text{Benzol.}}{C_6H_6} = 3\,HCl + \underset{\text{Triphenylmethan.}}{CH(C_6H_5)_3}.$$

Auch waren es nicht allein die Chloride der Kohlenwasserstoffe, welche sich an der Einwirkung betheiligten, vielmehr liessen sich auch Säurechloride und Kohlenoxychlorid mit Vortheil verwenden. Ich führe beide Reaktionen an einem Beispiel nach ihren Gleichungen an, wobei die letztere in zwei Phasen verläuft:

$$\underset{\text{Benzol.}}{C_6H_6} + \underset{\text{Benzoylchlorid.}}{C_6H_5COCl} = HCl + \underset{\text{Diphenylketon.}}{C_6H_5.CO.C_6H_5}$$

$$\underset{\text{Kohlenoxychl.}}{COCl_2} = \underset{\text{Benzoylchlorid.}}{C_6H_5COCl} + HCl$$

$$2\,C_6H_6 + COCl_2 = C_6H_5.CO.C_6H_5 + 2\,HCl.$$

Noch ein anderes interessantes Ergebnis, welches Friedel mit Hilfe von Aluminiumchlorid erzielte, ist die Ueberführung der aromatischen Kohlenwasserstoffe mittelst Cyanchlorid in die Nitrile, durch deren Behandlung mit Alkalien man leicht die Säuren erhält. Die Reaktion verläuft nach der Gleichung:

$$C_6H_6 + CNCl = HCl + C_6H_5CN.$$

Die theoretische Erklärung dieser Vorgänge ist nach Friedel, nachdem derselbe seine erste Annahme, dass dieselben auf der Affinität des Aluminiumchlorids zu der Salzsäure beruhten, durch Anstellung direkter Versuche mit den beiden Körpern als unstatthaft verlassen hatte, eine sehr einfache. Es bildet sich nach seinem Calcul zuerst durch die Einwirkung von Aluminiumchlorid auf den Kohlenwasserstoff unter Ausscheidung von Salzsäuredämpfen ein metallorganischer Körper nach der Gleichung

$$C_6H_6 + Al_2Cl_6 + C_6H_5Al_2Cl_5 + HCl,$$

welcher in Verbindung mit dem Chlorid des Kohlenwasserstoffs sich weiter folgendermassen umsetzt.

$$C_6H_5Al_2Cl_5 + CH_3Cl = C_6H_5CH_3 + Al_2Cl_6.$$

Das so regenerierte Aluminiumchlorid wirkt sodann auf eine neue Menge Kohlenwasserstoff und so fort. Die Reaktion dauert ununterbrochen so lange, bis das sämmtliche, organische Chlorid aufgebraucht ist. Auf diese Weise ist denn auch die Bildung einer beliebigen Quantität des Produktes bei Gegenwart einer geringen Menge von Aluminiumchlorid leicht verständlich.

Einen Beweis für die Richtigkeit dieser Hypothese findet Friedel in dem Umstand, dass der angenommene metallorganische Körper, ähnlich dem Zinkäthyl, beim Durchleiten von Luft Sauerstoff aufnimmt, und die Verbindung $C_6H_5.O.Al_2Cl_5$ bildet, welche mit Wasser sich in Phenol C_6H_6OH und den Körper $Al_2.Cl_5OH$ zerlegt. Leitete er nämlich Luft in die in Reaktion befindliche Mischung von Benzylchlorid, Benzol und Aluminiumchlorid und setzte später Wasser hinzu, so konnte er deutlich die Gegenwart von Phenol nachweisen. In ähnlicher Weise gelang es ihm auch beim Durchleiten von Kohlensäure und Behandeln des Produktes mit Wasser, Benzoësäure aufzufinden, wobei folgende Gleichung in Anwendung kommt:

$$C_6H_5CO_2Al_2Cl_5 + H_2O = C_6H_5COOH + Al_2Cl_5OH.$$

Gleiche Resultate, wie sie Friedel mit Aluminiumchlorid erzielte, ergaben seine Versuche bei Anwendung von Zinkchlorid, den Chloriden des Eisens und Aluminiumnatriumchlorid,

jedoch machte er die Beobachtung, dass die Einwirkung bei Gegenwart letzterer Körper eine weit weniger energische sei.

Bei Besprechung seiner Versuche mit Zinkchlorid geht Friedel näher auf die Zincke'sche Methode ein. Er behauptet bei Zusatz von Zinkstaub zu dem Gemisch von Benzol und Benzylchlorid sei es erst das aus Zink und Benzylchlorid gebildete Zinkchlorid, welches die weitere Reaktion hervorrufe. Die hierauf bei Einwirkung des Zinkchlorids freiwerdende Salsäure entwickele mit Zink Wasserstoff, der sich mit Benzylchlorid zu Toluol umsetze. Diese seine Ansicht rechtfertigt Friedel durch die Resultate zweier Versuche. Bei dem ersten, der nach Zinckes Vorschrift ausgeführt wurde, gelang es ihm, die Reaktion ohne Salzsäureentwickelung zu Ende zu führen und eine nahezu gleiche Menge Benzylbenzol, als sie Zincke bei seinen Arbeiten gefunden, zu erhalten, daneben konnte er mit Bestimmtheit Toluol nachweisen. Bei seinem zweiten Versuch mit Zinkchlorid fand eine reichliche Salzsäureausscheidung statt, und als die Reaktion nach einiger Zeit, nachdem die Salzsäuredämpfe sich beträchtlich vermindert hatten, unterbrochen wurde, fand sich im Rückstand noch Benzylchlorid, im übrigen aber mehr als die doppelte Menge des beim ersten Versuch erhaltenen Benzylbenzols vor. Mit Rücksicht hierauf kommt Friedel zu dem Schluss, dass die Anwendung von Zinkchlorid der von Zinkstaub vorzuziehen sei.

Charakteristischer als die oben erwähnten Kohlenwasserstoffe — Benzyltoluol und Benzylxylol — sind die Oxydationsprodukte derselben. Die Kohlenwasserstoffe geben bei längerem Behandeln mit dem bekannten Chromsäuregemisch Säuren, in denen alle Seitenketten in Carboxylgruppen COOH, und die Gruppe CH_2 in die Ketongruppe CO verwandelt ist. Auf diese Weise erhielt Zincke[1]) zum Theil für sich, zum Theil in Gemeinschaft mit Plascuda und Rotering, zwei Benzoylbenzoësäuren und eine Benzoylisophtalsäure.

---

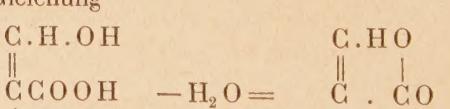
1) Ber. der deutsch. chem. Ges. 6. S. 906.

Die grösste theoretische Bedeutung der Oxydationsprodukte liegt aber in dem merkwürdigen Verhalten, welches sie gegen nascierenden Wasserstoff zeigen. Die hierzu benutzten Wasserstoffquellen sind einmal Zink und Salzsäure und zweitens Natriumamalgam.

Bei Anwendung von Zink und Salzsäure wurde bei der einen Benzoylbenzoësäure (α) die Aufnahme von 2 H beobachtet, die Säure ging in die zugehörige Oxysäure — Benzhydrylbenzoësäure — über, während die β. Benzoylbenzoësäure und die Benzoylisophtalsäure derartige Hydrylsäuren nicht lieferten, sondern unter Abspaltung von H_2O in innere Anhydride übergiengen.

Aehnliche Condensationen sind schon von verschiedenen Forschern beobachtet worden. Das Auftreten derselben ist daran gebunden, dass die Kohlenstoffatome, an welche die Condensationsgruppen (wenn ich mich des Ausdrucks bedienen darf) gebunden, benachbart sind, mithin bei den aromatischen Verbindungen nur diejenigen Derivate, deren Seitenketten in der Orthostellung stehen, solche Erscheinungen aufzuweisen haben.

Von den Fettkörpern erwähne ich die Akonsäure, welche aus der Oxyitaconsäure durch Austritt von Wasser entsteht, nach der Gleichung



Oxyitaconsäure. Akonsäure.

und die aus der um CH_2 reicheren Hydromuconsäure entstehende Muconsäure, deren Formel in analoger Weise zu construieren ist.

In der Reihe der aromatischen Verbindungen sind es namentlich die von Ladenburg [1]) studierten Amidoverbindungen

1) Ber. der deutsch. chem. Ges. 9. S. 1524. 10. S. 1123.

der Orthoreihe, welche einen ähnlichen Austritt erleiden. Ich führe hier das aus Orthoamidophenol und Essigsäureanhydrid hervorgehende Produkt

$$C_6H_4\begin{matrix}-NH_2\\-OH\end{matrix} + \begin{matrix}CH_3CO-\\CH_3CO-\end{matrix}O = C_6H_4\begin{matrix}-N=\\-O-\end{matrix}.C.CH_3 + C_2H_4O_2$$
$$+ H_2O$$

und das aus Orthoamidophenol und Benzoylchlorid entstehende

$$C_6H_4\begin{matrix}-NH_2\\-OH\end{matrix} + C_6H_5COCl = C_6H_4\begin{matrix}-N=\\-O-\end{matrix}C.C_6H_5 + HCl + H_2O$$

an.

Eine gleiche Auffassung gestattet der von Hessert [1]) aus Phtalylchlorid durch Einwirkung von Zink und Salzsäure dargestellte und von ihm »Phalid« genannte Körper, welcher sich in zwei Phasen bildet, wie folgt

$$C_6H_4\begin{matrix}-COCl\\-COCl\end{matrix} \qquad C_6H_4\begin{matrix}-CH_2OH\\-CO\ Cl\end{matrix} \qquad C_6H_4\begin{matrix}-CH_2-O\\-CO\ -\end{matrix}$$

und als Anhydrid der Säure:

$$C_6H_4\begin{matrix}-COOH\\-CH_2COOH\end{matrix}$$

in die es beim Behandeln mit Alkalien übergeht, bezeichnet werden muss.

Die oben erwähnte Condensationserscheinung nahm Zincke zuerst wahr bei der Benzoylisophtalsäure, hielt die entstandene Säure aber anfangs für eine Aldehydsäure, die sich bilde nach der Gleichung:

$$C_6H_5.CO.C_6H_3\begin{matrix}-COOH\\-COOH\end{matrix} + H_2 = C_6H_5.CH.OHC_6H_5\begin{matrix}-COOH\\-COOH\end{matrix}$$
$$- H_2O = C_6H_5.CO.C_6H_3\begin{matrix}-CHO\\-COOH\end{matrix}$$

allein er konnte diese seine Ansicht durch den Versuch nicht bestätigen, und als dann später Rotering [2]) klar nachwies, dass aus der β. Benzoylbenzoësäure durch Zufuhr von H und

1) Ber. der deutsch. chem. Ges. 10. S. 1445 und 11.

2) Beiträge zur Kenntniss der Benzoylbenzoësäure. Diss. Jena 1875.

sofortigem Austritt von Wasser ein inneres Anhydrid nach der Gleichung:

$$C_6H_5CH.OHC_6H_4.COOH - H_2O = C_6H_5.\underset{|}{\overset{O}{CH}}.\underset{|}{\overset{CO}{C_6H_4}}$$

entstehe, so fand sich auch damit zugleich die Erklärung für die von Zincke beobachtete Thatsache in folgender Weise:

$$C_6H_3CH.OH.C_6H_3\begin{matrix}-COOH\\-COOH\end{matrix} - H_2O = C_6H_3.\underset{|}{\overset{O}{CH}}.C_6H_3.\underset{|}{\overset{CO}{COOH}}$$

Einen direkten Nachweis davon zu liefern, dass bei diesen beiden genannten Säuren die Benzoyl- und eine Carboxylgruppe in der Orthostellung stehen, darauf war gleich beim Beginn meiner Arbeit mein Augenmerk gerichtet. Dieser Beweis muss aber offenbar als gefunden betrachtet werden, wenn bei der von mir dargestellten Benzoylterephtalsäure bei Einwirkung von Zink und Salzsäure ebenfalls eine Wasserabspaltung stattfindet; denn bei dieser Säure ist, wie man sich leicht an der später angegebenen Strukturformel überzeugen kann, nur die Orthostellung bei den zwei genannten Gruppen möglich. Nun hat in der That die Untersuchung unzweifelhaft gelehrt, dass eine Wasserabspaltung stattfand, und ist in Folge dessen vollständig klar, dass in der β Benzoylbenzoësäure die Benzoylgruppe der Carboxylgruppe benachbart ist und in der Benzoylisophtalsäure entweder die Stelle 2 oder $4 = 6$ (nach der gewöhnlichen Bezeichnungsweise) einnimmt, überhaupt bei den aromatischen Verbindungen eine solche Condensation nur in Gruppen der Orthostellung vorkommen kann.

Weit energischer ist die Reaktion bei der Reduktion mittelst Natriumamalgam, indem die CO-Gruppe unter Austritt von Sauerstoff, der mit zwei Atomen Wasserstoff ein Molekül Wasser bildet und Aufnahme von zwei weiteren Wasserstoffatomen in die CH_2-Gruppe übergeht und so aus den Benzoyl- die Benzyl-Säuren entstehen.

Bei der Oxydation des aus käuflichem Xylol dargestellten Benzylxylols gelang es nicht, die Benzoylterephtalsäure zu erhalten, trotzdem dies Material viel Paraxylol enthielt. Daher sieht man sich genöthigt, dies Ziel auf anderem Wege zu erstreben. Ob sich hierzu synthetisch gewonnenes Paraxylol eigne, ist noch nicht festgestellt worden, und bedarf daher des Beweises durch den Versuch, was indessen ausserhalb des Bereichs meiner Arbeit liegt. Ich wandte meine Aufmerksamkeit dem Benzylcymol zu, welches gleiche womöglich bessere Resultate versprach. Dasselbe wurde zwar schon von Zincke dargestellt, aber es fehlte ihm an Zeit, dasselbe eingehender zu untersuchen. So unternahm ich es denn auf seinen Rath hin, das Benzylcymol, seine Oxydationsprodukte und deren Reduktion zum Gegenstand meiner Arbeit zu machen, und wenn ich auch wegen Mangel an Material die Reduktionsversuche nur in kleinem Massstabe anstellen konnte, so glaube ich doch die Natur der auf diese Weise gewonnenen Säuren festgestellt zu haben.

Die zur Darstellung des Benzylcymols nöthigen Körper wurden von mir selbst hergestellt, und zwar Benzylchlorid auf die gewöhnliche Weise, und Cymol nach dem von Fittica[1]) näher erörterten Verfahren, worüber noch einiges zu sagen mir gestattet sein mag. An besagter Stelle beweist Fittica, dass das Kamphercymol identisch sei mit dem aus Ptychotisöl oder aus Thymol gewonnenen Cymol, während man früher diese für verschieden angesehen hatte. Im weiteren führt er die von Kekulé vorgeschriebene Darstellungsweise des Kamphercymols näher aus, nämlich die Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid auf gewöhnlichen Kampher bei einer Mischung in einem solchen Verhältnis, welches die Bildung von Metaphosphorsäure theoretisch ermöglicht, nach der Formel:

$$C_{14}H_{16}O + P_2O_5 = C_{10}H_{14} + 2PHO_3.$$

---

1) Ann. der Chem. u. Pharm. 172. S. 303.

Ausser dem eben angeführten Mischungsverhältnis lassen sich aber ganz leicht noch zwei andere bilden, welche bei praktischer Ausführung schlechtere, vielleicht aber auch gleiche oder bessere Resultate erzielen konnten. Ich stelle die drei Methoden durch folgende drei Gleichungen dar.

(1) $C_{10}H_{16}O + P_2O_5 = C_{10}H_{14} + 2PHO_3$.

(2) $2C_{10}H_{16}O + P_2O_5 = 2C_{10}H_{14} + P_2H_4O_7$.

(3) $3C_{10}H_{16}O + P_2O_5 = 3C_{10}H_{14} + 2PH_3O_4$.

Die innigen Gemische von fein gepulvertem Kampher und Phosphorsäureanhydrid wurden in grosse Rundkolben, die mit langen aufsteigenden Röhren versehen waren, gebracht, und hierauf langsam erwärmt. Bei der ersten Probe dauerte die Erwärmung nur bis zum Schmelzen der Masse. Die Einwirkung gieng dann von selbst sehr lebhaft vor sich und vollzog sich unter starkem Kochen bis zu Ende. Bei der zweiten Probe gieng die Reaktion erst bei stärkerem Erhitzen vor sich; deshalb liess ich, um sicher zu gehen, dieselbe mehrere Stunden unausgesetzt stark kochen. Die dritte Probe endlich lieferte trotz mehrmals wiederholtem starken Kochen nur einen dicken rothbraunen Brei, der wohl meistentheils aus unzersetztem Kampher bestand.

Von den beiden ersten Proben goss ich nun nach dem Erkalten das rohe Cymol von den am Boden sitzenden festen Phosphorsäuren ab, und unterwarf die Flüssigkeit noch mehrmals derselben Operation unter Anwendung geringer Mengen von Phosphorsäureanhydrid, um den zurückgebliebenen Kampher noch soviel, als möglich, in Cymol überzuführen. Das nun ziemlich kampherfreie Produkt wurde der Fraktion über blanken Natriumscheiben unterworfen, wodurch ich ganz reines Cymol erhielt, dessen Siedepunkt bei 173° C lag.

Eine weitere Probe stellte ich mit einer Mischung nach der Gleichung (2) an, der ich ausserdem feinkörnigen weissen Sand hinzufügte, damit die einzelnen Partikelchen sich inniger aneinander lagern könnten. Indessen lieferte dieselbe eine weit geringere Ausbeute, was wohl zum Theil daran liegt, dass der

Sand an und für sich die Einwirkung beeinträchtigt, zum Theil auch daran, dass nach vollendeter Einwirkung eine Menge des Oels an ihm haftet, die man ihm nicht wieder entziehen kann.

Nach den bei diesen Versuchen gemachten Beobachtungen kann ich zur Darstellung des Cymols am meisten die mit der zweiten Probe vorgenommene Operation empfehlen, denn einmal ist die Ausbeute keine geringere, als bei der ersten Methode, und dann hat sie den Vortheil, dass man viel weniger Phosphorsäureanhydrid anzuwenden braucht, und auch nicht zu befürchten hat, dass wegen zu lebhafter Reaktion der Inhalt der Kolben übersteigt und verloren geht.

Die höher siedenden Produkte des Cymols wurden aus einer Retorte überdestilliert und der Fraktion unterworfen, in der Weise, dass die einzelnen Portionen von 20 zu 20 Grad aufgefangen wurden. Sämmtliche Portionen schieden beim Erkalten und Stehen mehr oder weniger Kampher aus; die grösste Menge zeigte sich in den zwischen 186°—240° liegenden Theilen. Zur Entfernung des Kamphers wurde deshalb die ganze Menge noch einige Male über blanken Natriumscheiben überdestilliert. Zuletzt gieng eine farblose Flüssigkeit über, die, dem Geruch nach zu schliessen, zum Theil aus Cymol bestand, zum Theil auch Borneol, das durch Einwirkung von Natrium auf Kampher entsteht, gelöst enthielt, und aus anderen Kohlenwasserstoffen, deren Trennung der geringen Menge halber nicht möglich war.

Darstellung des Benzylcymols.

Die bei der Einwirkung von Benzylchlorid auf Cymol erfolgende Reaktion lässt sich der Theorie nach leicht durch folgende Gleichung:

$$C_6H_5.CH_2.Cl + C_6H_4\begin{matrix}-CH_3\\-C_3H_7\end{matrix} = C_6H_5.CH_2.C_6H_3\begin{matrix}-CH_3\\-C_3H_7\end{matrix} + HCl,$$

verdeutlichen, allein in der Wirklichkeit geht dieselbe nicht so einfach vor sich, denn durch die Gegenwart von Zinkstaub bildet sich nicht allein Zinkchlorid, sondern die ganze Reaktion

erleidet dabei die Aenderung, wie sie Friedel in der im Anfang erwähnten Abhandlung angibt. Da es mir hier hauptsächlich darauf ankam, reines Benzylcymol zu erhalten, nicht aber alle auftretenden Endprodukte zu studieren, so suchte ich auf dem Wege praktischer Versuche die günstigsten Resultate zu erzielen. Die verschiedenen Versuche, die ich mit gleichen Theilen von Benzylchlorid und Cymol, dann mit einem Ueberschuss des einen und anderen Körpers anstellte, führten mich schliesslich zu der im weiteren zu besprechenden Darstellungsmethode.

Ein Gemenge von gleichen Theilen Benzylchlorid und Cymol mit Zusatz einer Messerspitze voll Zinkstaub wurde in einem geräumigen Kolben (am besten stellt man eine Reihe von Kolben auf, von denen jeder höchstens 50 gr. Flüssigkeit enthält) am aufsteigenden Kühler so lange erhitzt, bis keine Salzsäuredämpfe mehr wahrzunehmen waren. Nach dem Erkalten wurde die Flüssigkeit von dem festen Bodensatz abgegossen, und aus einer Retorte bis zu 200° abdestilliert. Diese Portion, meistentheils aus Cymol und etwas Benzylchlorid bestehend, wurde nach Gutdünken mit Benzylchlorid gemischt und nochmals der angeführten Operation unterworfen. Alle zwischen 200° und 340° liegenden Destillate wurden gesammelt und fraktioniert. Schon nach einigen Destillationen über blanken Natriumscheiben erhielt ich ein probehaltiges Benzylcymol.

Das Benzylcymol ist ein wasserheller, ziemlich dickflüssiger Kohlenwasserstoff, und fluoresciert gegen das Licht gehalten schön tiefblau. Sein Siedepunkt (die Quecksilbersäule ganz in Dämpfe eingehüllt) liegt bei 308° C; das spec. Gew. ist bei 15° 0,9685.

Die Elementaranalyse mit Kupferoxyd ergab folgende Daten:

(I) 0,1841 gr. Substanz lieferte:
0,6136 CO_2 = 90,90% C
0,1492 H_2O = 9,00% H

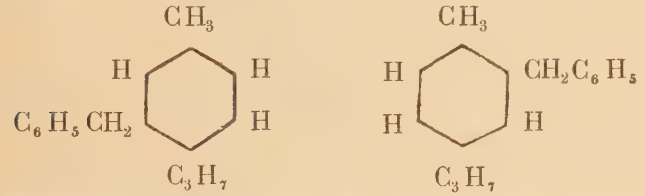
(II) 0,1579 gr. Substanz:
0,5271 CO_2 = 91,04% C
0,1290 H_2O = 9,07% H

(III) 0,1584 gr. Substanz:
0,5292 CO_2 = 91,12% C
0,1310 H_2O = 9,18% H

Berechnet für die Formel $C_{17}H_{20}$

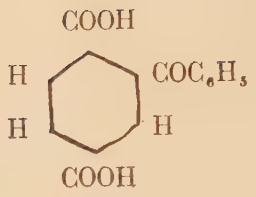
			Gefunden		
C_{17}	204	91,07	(I) 90,90	(II) 91,04	(III) 91,12
H_{20}	20	8,93	9,00	9,07	9,18
	224	100,00			

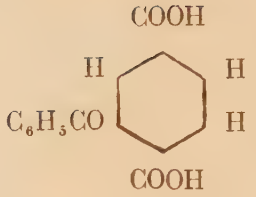
Die Constitution des Benzylcymols lässt nach dem Sechseckschema zwei Fälle zu:



bei welchen im ersteren das der Methylgruppe benachbarte Wasserstoffatom, im letzteren das der Propylgruppe benachbarte durch das Radikal Benzyl $C_6H_5.CH_2$ ersetzt ist. Welche von beiden Verbindungen das von mir dargestellte Benzylcymol ist, konnte bis jetzt noch nicht entschieden werden, ebensowenig ob es ein Gemisch beider ist, doch ist letzteres das wahrscheinlichere.

Anders verhält es sich mit einer aus dem Benzylcymol hergeleiteten Dicarbonsäure. Bei einer solchen ist keine Isomerie zulässig; da die früher ungleichen Gruppen CH_3 und C_3H_7 jetzt durch die einander gleichen COOH-Gruppen vertreten sind. Es ist mithin gleichgültig, welches von den vier übrigen Wasserstoffatomen durch eine Gruppe, mag es nun die Benzoyl C_6H_6CO- oder die Benzylhydryl $C_6H_5.CHOH$- oder die Benzyl $C_6H_5CH_2$-Gruppe sein, ersetzt ist. Beispielsweise ist diese Thatsache leicht aus den beiden Strukturformeln der Benzoylterephtalsäure ersichtlich:





Höhere Produkte von der Darstellung des Benzylcymols.

Der nach Gewinnung des Benzylcymols übrigbleibende über 340° C siedende Rückstand wurde aus einer Retorte bei starker Hitze weiter destilliert, wobei Zersetzung eintrat. Zuerst gieng nämlich ein wasserheller dünnflüssiger Kohlenwasserstoff über, der, dem Geruch nach zu schliessen, meistentheils aus Toluol bestand, was auch durch eine vorgenommene Fraktion bestätigt wurde, indem der grösste Theil bei 111° C übergieng und nur eine ganz geringe Menge eine Temperatur von 120° erreichte. Sodann wurde das Destillat bei schnell steigender Temperatur plötzlich fest, in Gestalt eines gelben Körpers, dem jedoch noch viel von einer öligen Flüssigkeit anhaftete, die wahrscheinlich von hochsiedenden Kohlenwasserstoffen herrührte, und die auch durch häufige Destillationen nicht abgetrennt werden konnte. Durch heftiges Auspressen zwischen Pflanzenpapier und wiederholtes Umkrystallisieren aus heissem Eisessig und schliesslich aus Alkohol, gelang es mir endlich, einen blassgelben Körper in perlmutterglänzenden Schuppen, dessen alkoholische Lösung blau fluorescierte, zu erhalten. Sein Schmelzpunkt lag bei 210° C.

Die Verbrennungen führte ich mit Kupferoxyd aus:

(I) 0,0726 gr. der über Schwefelsäure getrockneten Substanz ergaben:

0,2441 CO_2 = 91,69% C.
0,0458 H_2O = 7,01% H.

(II) 0,2306 gr. Substanz:
0,7741 CO_2 = 91,51% C.
0,1217 H_2O = 5,81% H.
(III) 0,0992 gr. Substanz:
0,3248 CO_2 = 89,29% C.
0,0539 H_2O = 6,04% H.

Eine weitere Verbrennung im Sauerstoffstrome mit vorgelegten Kupferoxydspiralen ergab bei:

(IV) 0,1056 gr. Substanz:
0,3502 CO_2 = 90,44% C.
0,0561 H_2O = 5,90% H.

Die letzte mit chromsauren Blei (die feingepulverte Substanz mit gepulvertem chromsauren Blei gemischt):

(V) 0,0827 gr. Substanz:
0,2754 CO_2 = 90,82% C.
0,0581 H_2O = 7,80% H.

Die Berechnung für Anthracen, Methyl- und Dimethyl-Anthracen ergibt:

C_{14} 168 = 94,38	C_{15} 180 = 93,75	C_{16} 192 = 93,20
H_{10} 10 = 5,62	H_{12} 12 = 6,25	H_{14} 14 = 6,79
178 100,00	192 100,00	206 100,00.

Eine Zusammenstellung der gefundenen Zahlen:

(I)	(II)	(III)	(IV)	(V)
91,69	91,51	89,29	90,44	90,82
7,01	5,81	6,03	5,90	7,80

lehrt mich bei dem grossen Schwanken der Werthe des Wasserstoffs, da auf die des Kohlenstoffs weniger Gewicht zu legen ist, weil stets unverbrannte Kohle im Verbrennungsrohr zurückblieb, dass ich es hier nicht mit einem einheitlichen Körper zu thun hatte.

Zu demselben Resultat führten mich auch die Oxydationsversuche der in Eisessig gelösten Substanz mit Chromsäure. Die entstandenen Chinone sublimierten in gelben glänzenden Nadeln, aber auch nach vielen vorsichtig ausgeführten, fraktionierten Sublimationen begann jede Portion im Capillar-

röhrchen schon bei 180° C zu schmelzen und war erst bei 220° C vollständig flüssig.

Bei dem Studium der höher siedenden Zersetzungsprodukte des Benzyltoluols fanden Zincke [1]) und Weber Toluol und in grosser Menge Anthracen, das ebenfalls mit einem hochsiedenden Kohlenwasserstoff getränkt war, und welcher entweder mehrere Benzylgruppen enthielt, also etwa nach der Formel:

$$C_6H_5CH_2-C_6H_3.CH_3$$
$$C_6H_5CH_2-$$

zusammengesetzt war, oder folgende Constitution besass:

$$C_6H_5.CH_2.C_6H_4.CH_2.C_6H_4.CH_3.$$

Ob das bei meinem Versuch auftretende Oel ein derartiger Kohlenwasserstoff ist, ist wohl anzunehmen, konnte aber nicht von mir festgestellt werden. Jedenfalls aber berechtigen mich die eben angeführten Resultate Zinckes und Webers und die oben angegebenen Zahlen der Elementaranalysen zu dem Schluss, dass neben Toluol, zwei vielleicht alle drei angenommenen Körper vorlagen.

Ein weiterer Versuch, den ich mit dem öligen Rohprodukt anstellte, indem ich es durch eine glühende Röhre leitete, lieferte zwar eine feste dunkele Masse, dieselbe war aber so vielfach mit Kohle und halbverkohlten Produkten durchmengt, dass an eine Reinigung nicht zu denken war.

Oxydation des Benzylcymols. Benzoylterephtalsäure.

Zur Oxydation des Benzylcymols wurden je 20 gr. des Kohlenwasserstoffs mit 80 gr. Kalium bichromat und 120 gr. conc. Schwefelsäure, welche mit 300 gr. Wasser verdünnt worden waren, in geräumigen Kolben zusammengebracht und am Rückflusskühler im Sandbade vorsichtig erhitzt. Da die gegen das beim Erwärmen entstehende Aufstossen eingeführten Platindrähte ihre Wirkung verfehlten, so wurde etwas feingepulvertes

1) Ber. der deutsch. chem. Ges. 7. S. 1153.

Talcum zugesetzt, was denn auch gleich seinen Dienst vollständig versah. Das Erhitzen auf dem Sandbade wurde ungefähr drei bis vier Tage lang fortgesetzt. Nach dem Erkalten wurde mit viel Wasser geschüttelt, die obere Flüssigkeit von der festen rohen Säure und Chromoxyd abgegossen, und letztere in einer Porcellanschale mehrere Stunden unter Erwärmen mit Natronlauge digeriert. Es setzte sich am Boden Chromoxyd und an der Oberfläche ein dickes Oel, das jedenfalls aus Keton und noch unangegriffenem Kohlenwasserstoff bestand, ab, während die Säure selbst als Natronsalz in Lösung gieng. Das Oel wurde mit weiteren Portionen Kohlenwasserstoffs nochmals der Oxydation unterworfen. Die Lösung des Natronsalzes wurde mit Salzsäure behandelt, worauf sich die Säure als weisse flockige Masse abschied, die jedoch zum Theil gleich sich zu einer gelben, zähen Schmiere zusammenballte, zum Theil als solche nach kurzem Stehen am Boden absetzte. Zur Reinigung wurde diese Schmiere in Alkohol gelöst, und einige Zeit mit Thierkohle am Rückflusskühler gekocht, überschüssiger Alkohol abdestilliert und der Rückstand mittelst Barythydrat in das Bariumsalz übergeführt. Die mit Salzsäure wieder ausgefällte Säure zeigte jedoch nur geringe Veränderung. Deshalb wandte ich das von Blatzbecker [1]) bei der Benzoylisophtalsäure angegebene Reinigungsmittel, nämlich Toluol an. Die gelbe Schmiere, die sich leicht vom Glase ablösen und zu Kugeln drücken liess, wurde an der Luft getrocknet, sodann in einem Becherglas mit Toluol übergossen, welches bei längerem Stehen alle Verunreinigungen mit dunkelbrauner Farbe auflöste, während weisse, körnige Säure ungelöst zurückblieb. Letztere wurde auf einem Filter gesammelt, etwas ausgepresst und getrocknet. Durch mehrmaliges Ueberführen in das Bariumsalz gelang es mir zuletzt eine Lösung zu erhalten, aus welcher auf Zusatz von Salzsäure die reine Säure als schneeweisses Pulver ausfiel.

---

1) Beiträge zur Kenntniss der Benzylisoxylols. Diss. Bonn 1876. S. 14.

Zwei Elementaranalysen, die ich mit Kupferoxyd ausführte, ergaben das Resultat:

(I) 0,1675 gr. der bei 110° C getrockneten Säure gaben
0,4064 CO_2 = 66,17% C.
0,0566 H_2O = 3,75% H.
(II) 0,1525 Säure gaben
0,3719 CO_2 = 66,55% C.
0,0531 H_1O = 3,87% H.

Berechnet für die Formel $C_{15}H_{10}O_5$

			Gefunden	
C_{15}	180 = 66,67	(I)	66,17	(II) 66,55
H_{10}	10 = 3,70		3,75	3,87
O_5	80 = 29,63		—	—
	270 100,00			

und bestätigen die Annahme, dass bei der Oxydation Benzoylterephtalsäure entsteht.

Die Benzoylterephtalsäure ist eine zweibasische Ketonsäure und in Wasser und Toluol fast vollständig unlöslich, löst sich aber leicht in Alkohol und Aether. Sie krystallisiert aus absolutem Alkohol nur schwierig, und trotz vieler Versuche gelang es mir anfangs nur einen einzigen Krystall zu erhalten, in Gestalt einer wasserhellen, rombischen Tafel. Aus einer späteren Probe krystallisierten weisse, nadelige Warzen. Mit Mineralsäuren aus den löslichen Salzen ausgefällt, bildet sie ein schneeweisses Pulver. Ihr Schmelzpunkt liegt über 290° C. Die Formel der Benzoylterephtalsäure, welche, wie oben erwähnt, keine Isomerie zulässt, ist folgende:

$$C_6H_5.CO.C_6H_3\begin{matrix}-COOH\\-COOH.\end{matrix}$$

Bariumsalz. Das käufliche Barythydrat wurde zweimal aus heissem Wasser umkrystallisiert. Sodann wurde in die Lösung des so gereinigten Produktes die reine Säure eingetragen und so lange auf dem Wasserbade erwärmt, bis alle Säure

gelöst war. Der überschüssige Baryt wurde durch hinlängliches Einleiten von CO_2 entfernt, und die nur das Bariumsalz der Benzoylterephtalsäure enthaltende wässerige Lösung zur Krystallisation eingedampft. Aber auch bei noch so grosser Concentration schied sich nur ein schwacher weisser Niederschlag aus, der aus harzigem Barytsalz bestand. Da sich die Lösung auf Zusatz von absolutem Alkohol milchig trübte, so versuchte ich das Salz auf dem Wege fraktionierter Krystallisation zu gewinnen. Zu dem Ende fügte ich zu der heissen, auf ein kleines Volum eingedampften Flüssigkeit allmählich absoluten Alkohol hinzu, bis sich eine schwache nicht wieder verschwindende Trübung zeigte und liess erkalten. Nachdem ich das ausgeschiedene Salz abfiltriert und die Lösung wieder erwärmt hatte, setzte ich abermals absoluten Alkohol bis zur Trübung hinzu. Diese Operation machte ich noch zweimal, worauf alles Salz ausgefallen war, und bemerkte dabei, dass der zweite und dritte Niederschlag die reichlichste und zugleich reinste Ausbeute lieferte, während der erste und letzte nahezu verschwindend und noch stark verunreinigt war.

Das Bariumsalz der Benzoylterephtalsäure zeigt eine deutlich körnig krystallinische Struktur, ist von weisser, ein wenig ins gelbliche spielender Farbe. Es ist in kaltem Wasser schwer löslich, scheidet sich aber, einmal in Lösung gebracht, nicht wieder aus. In absolutem Alkohol unlöslich, löst es sich in verdünntem heissen.

2,9370 gr. über Schwefelsäure getrockneten Salzes erlitten bei einer Krystallwasserbestimmung bei 130° C einen Wasserverlust von 0,5558 gr. Daraus berechnen sich 5,251 Moleküle.

Die Bariumbestimmungen ergaben bei

(I) 0,6248 gr. des bei 130° C getrockneten Salzes

0,3556 $SBaO_4$ = 33,47% Ba.

(II) 0,8636 gr. Substanz

0,4942 $SBaO_4$ = 33,57% Ba.

Es berechnet sich für die Formel $C_{15}H_8O_5Ba$

33,74% Ba.

Mit Rücksicht auf die so gefundenen Zahlen ergibt sich für das Bariumsalz der Benzoylterephtalsäure die Formel:

$$C_6H_5.CO.C_6H_3\begin{matrix}-COO-\\-COO-\end{matrix}Ba + 5H_2O.$$

Calciumsalz. Die Darstellung des Calciumsalzes geschah in ähnlicher Weise, wie die des Bariumsalzes. Die reine Säure wurde in mit Wasser geschlemmten, gebrannten Marmor eingetragen und eine Zeit lang auf dem Wasserbade erwärmt. Sodann wurde überschüssiger Kalk durch Kohlensäure gefällt und die Lösung auf ein ganz kleines Volumen eingedampft. Da sich auch aus dieser nichts ausschied, so wandte ich ebenfalls fraktionierte Krystallisation mit absolutem Alkohol an, und erhielt ein Calciumsalz von nur schwach ausgeprägt krystallinischer Struktur. Dasselbe zeigte, die Löslichkeit und Farbe betreffend, dieselben Eigenschaften wie das Bariumsalz.

Bei einer Krystallwasserbestimmung ergaben 0,9598 gr. Salz bei 130° C 0,0688 gr. Wasser. Daraus berechnen sich 1,32 Moleküle.

Die Calciumbestimmung ergab beim Fällen mit oxalsaurem Ammon und Glühen von 0,8684 gr. bei 130° C getrockneten Salzes

$$0{,}1614\ CaC = 13{,}27\%\ Ca.$$

Die Berechnung für die Formel $C_{15}H_8O_5Ca$ liefert an Ca 12,98%, so dass dem Calciumsalz folgende Formel zukommt:

$$C_6H_5.CO.C_6H_3\begin{matrix}-COO-\\-COO-\end{matrix}Ba + H_2O.$$

Silbersalz. Fügt man zu der wässerigen Lösung des Barium- oder Calciumsalzes der Benzoylterephtalsäure salpetersaure Silberlösung, so scheidet sich das Silbersalz in Gestalt eines weissen flockigen Niederschlags aus, der in Wasser fast vollständig unlöslich ist, sich aber, wie alle festen Silbersalze, leicht in Ammoniak löst. Sowohl in feuchtem, wie in trockenem Zustand schwärzt es sich rasch schon im zerstreuten Tageslicht. In Folge dessen führte eine Silberbestimmung nicht zu dem

gewünschten Resultat, da durch die eingetretene Zersetzung eine viel zu grosse Zahl für den Silbergehalt gefunden wurde.

Methyläther. Das Silbersalz wurde über Schwefelsäure sorgfältig getrocknet und in feingepulvertem Zustand in einem Kölbchen mit einer geringen Menge absoluten Alkohols übergossen, darauf ein kleiner Ueberschuss der theoretisch berechneten Menge Methyljodid hinzugefügt und eine Stunde lang auf dem Wasserbade am Rückflusskühler gekocht. Die Reaktion geht hierbei nach folgender Gleichung vor sich

$$C_6H_5.CO.C_6H_3\begin{matrix}-COOAg\\-COOAg\end{matrix} + 2CH_3J = C_6H_5.CO.C_6H_3\begin{matrix}-COOCH_3\\-COOCH_3\end{matrix} + 2AgJ.$$

Das Jodsilber wnrde abfiltriert und mit Alkohol sorgfältig ausgewaschen, überschüssiger Alkohol und überschüssiges Methyljodid abdestilliert, und der Rest in mit Sodalösung versetztes Wasser ausgegossen. Es schied sich ein gelbes Oel aus, welches nach mehrstündigem Stehen in der Kälte zu einem weissen Körper erstarrte und nach Krystallisation aus absolutem Alkohol reinen Methyläther lieferte.

Der Methyläther der Benzoylterephtalsäure bildet schöne, büschelförmig an einander gereihte, weisse Nadeln; sein Schmelzpunkt liegt bei 100°—101° C.

Die Verbrennung bestätigt die oben in der Gleichung angeführte Formel, und zwar ergaben mit Kupferoxyd:

0,2145 gr. über Schwefelsäure getrockneter Substanz:

0,5380 CO_2 = 68,40% C
0,1026 H_2O = 5,30% H.

Berechnet für die Formel $C_{17}H_{14}O_5$			Gefunden
C_{17}	204	= 68,45	68,40
H_{14}	14	= 4,70	5,30
O_5	80	= 26,85	—
	298	100,00	

Aethyläther. Der Aethyläther wurde durch Einwirkung von Aethyljodid auf das Silbersalz gewonnen ganz analog dem eben bei dem Methyläther beschriebenen Verfahren. Beim Ausgiessen des Rohproduktes in Wasser schied er sich sofort in weissen Flocken aus, die aus absolutem Alkohol umkrysallisiert, schöne, wasserhelle, quadratisch oblonge Prismen mit schiefer Abflachung, die strahlig an einander gewachsen waren, darstellten. Sein Schmelzpunkt lag bei 100°—101° C.

Eine Elementaranalyse mit Kupferoxyd wies folgende Zahlen auf:

0,2168 gr. über Schwefelsäure getrockneten Aethers lieferten:

$0{,}5520\ CO_2 = 69{,}44\%\ C$

$0{,}1128\ H_2O = 5{,}78\%\ H.$

Berechnet für die Formel $C_{19}H_{18}O_5$

			Gefunden
C_{19}	228	= 69,94	69,44
H_{18}	18	= 5,52	5,78
O_5	80	= 24,54	—
	326	100,00	

Es erweist sich also als Formel für den Aether:

$$C_6H_5.CO.C_6H_3\begin{matrix}-COOC_2H_5\\-COOC_2H_5\end{matrix}.$$

Reduktion der Benzoylterephtalsäure mittelst Zink und Salzsäure.

Wie schon im früheren bemerkt wurde, trat bei der Reduktion die erwartete Wasserabspaltung ein und die entstandene Säure erwies sich als eine einbasische Anhydridsäure. Die Darstellung geschah in folgender Weise. Die alkoholische Lösung der Benzoylterephtalsäure wurde mit Stücken reinen granulierten Zinks in ein Kölbchen gebracht, und unter öfterem Zusetzen einer kleinen Menge conc. Salzsäure einen Tag lang

auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erwärmt. Die Lösung wurde sodann vom Zink abgegossen, von überschüssigem Alkohol befreit und mit kohlensaurem Natrium längere Zeit digeriert. Das ausgeschiedene kohlensaure Zink wurde abfiltriert und aus der Lösung mit Hilfe von Salzsäure die entstandene Säure ausgefällt.

Da ich wegen zu wenig vorliegender Substanz eine Elementaranalyse nicht anstellen konnte, das Bariumsalz zugleich wenig charakteristisch war, so musste ich mich auf eine Calciumbestimmung des im folgenden zu beschreibenden Calciumsalzes beschränken, die aber unzweifelhaft ergab, dass ich es hier mit Benzylhydrylterephtalsäure zu thun hatte, die bei ihrer Entstehung ein Molekül Wasser verloren und inneres Anhydrid gebildet hatte.

Das Benzylhydrylterephtalsäureanhydrid ist eine einbasische Säure. Es ist in Wasser unlöslich und fällt aus den Salzlösungen durch Mineralsäuren als ein bläulich weisses Pulver, das aus absolutem Alkohol in weissen, rombischen, strahlig an einander gereihten Tafeln krystallisiert. Sein Schmelzpunkt liegt bei 240° C.

Calciumsalz. In mit Wasser geschlemmten gebrannten Marmor wurde das Säureanhydrid eingetragen, einige Zeit erwärmt, überschüssiger Kalk mittelst Kohlensäure entfernt und die Lösung auf ein kleines Volumen eingedampft. Durch Zusatz von absolutem Alkohol gelang es, das Calciumsalz als schneeweisses, körnig krystallinisches Pulver zu erhalten.

Eine Krystallwasserbestimmung von 0,3553 gr. Salz bei 130° zeigte einen Wasserverlust von 0,0330 gr., woraus sich 3,10 Moleküle berechneten.

Die 0,3223 gr. trockenen Salzes lieferten zur Analyse verwandt

$$0{,}0357\ CaO = 7{,}79\%\ Ca.$$

Die Berechnung für die Formel $C_{30}H_{18}O_8Ca$ ergab an Ca 7,33%, so dass die Formel des Calciumsalzes:

$$\begin{array}{l} C_6H_5 . \underset{|}{C}H . \underset{|}{C_6}H_3 . COO . Ca . OOC . \underset{|}{C_6}H_3 . \underset{|}{C}H . C_6H_5 + 3H_2O. \\ \quad\; O - CO \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad CO - O \end{array}$$

Silbersalz. Fügte ich zu der Lösung des Calciumsalzes salpetersaure Silberlösung, so fiel das Silbersalz in weissen Flocken. Es löst sich leicht in Ammoniak und schwärzt sich rasch im Tageslicht.

Eine Darstellung des Methyläthers gelang mir nicht, da mir kaum ein Gramm Silbersalz zu Gebote stand, und das auf die gewöhnliche Weise hergestellte Rohprodukt des Aethers beim Ausgiessen in Wasser nicht fest wurde, sondern sich dergestalt mit demselben mischte, dass keine Abscheidung, geschweige denn eine Fraktion des Aethers möglich war.

Reduktion mittelst Natriumamalgam.

Sämmtliche Reste an Benzoylterephtalsäure, wie die des Anhydrids wurden in einem Kölbchen in Alkohol gelöst und zwei Tage mit Natriumamalgam stehen gelassen. Etwas Alkohol wurde abdestilliert, und die entstandene Säure mit Barythydrat in das Bariumsalz übergeführt. Das Bariumsalz erhielt ich durch Abdampfen auf dem Wasserbade, als ein weisses, in Wasser und Alkohol lösliches Pulver, dessen Analyse sich also gestaltete:

0,1375 gr. bei 130° C getrockneten Salzes ergaben:

$$0{,}0808\ S\,Ba\,O_4 = 34{,}58\%\ Ba.$$

Die Berechnung nach der Formel $C_{15}H_{12}O_4Ba$ ergibt an Ba 35,03%.

Die Formel lautet also:

$$C_6H_5.CH_2.C_6H_3\begin{matrix}-COO-\\-COO-\end{matrix}Ba.$$

Da ich bei dem letzten Versuche nur mit ¼ gr. Substanz arbeitete, so war ich nicht im Stande, weitere Bestimmungen zu machen, und wird es mir in Folge dessen auch kaum gelingen, die Säure krystallinisch zu erhalten. Ich muss daher, da es mir an Zeit gebricht, genauere Beobachtungen über die Reduktionsresultate anzustellen, mir für eine spätere Zeit vorbehalten.

Curriculum vitae.

Karl Weber, Sohn des verstorbenen Forstinstitut-Lehrers Gottfried Weber zu Melsungen, wurde daselbst den 9. Oktober 1853 geboren. Nachdem er bis Michaelis 1865 die Stadtschulen zu Melsungen besucht hatte, begab er sich auf das Gymnasium zu Marburg, auf welchem er Michaelis 1873 sein Maturitätsexamen absolvierte. Sodann bezog er die Hochschule zu Marburg und widmete sich dem Studium der Mathematik und Chemie.